

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-190862

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)8月8日

C 07 C 103/365
102/00

8519-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑥ 発明の名称 N-ビニルホルムアミドの回収法

⑦ 特 願 昭62-22897

⑧ 出 願 昭62(1987)2月3日

⑨ 発 明 者 田 丸 明 生 福岡県北九州市八幡西区大字藤田2447番地の1 三菱化成工業株式会社黒崎工場内

⑩ 発 明 者 佐 藤 真 一 福岡県北九州市八幡西区大字藤田2447番地の1 三菱化成工業株式会社黒崎工場内

⑪ 発 明 者 田 中 明 彦 福岡県北九州市八幡西区大字藤田2447番地の1 三菱化成工業株式会社黒崎工場内

⑫ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑬ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

N-ビニルホルムアミドの回収法

2 特許請求の範囲

- (1) N-(α-アルコキシエチル)ホルムアミドを熱分解して得たN-ビニルホルムアミドを含む混合物を蒸留してN-ビニルホルムアミドを回収するにあたり、あらかじめ前記混合物を弱酸性陽イオン交換樹脂と接触処理することを特徴とするN-ビニルホルムアミドの回収法。

3 発明の詳細な説明

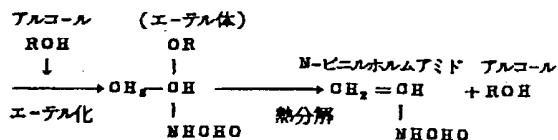
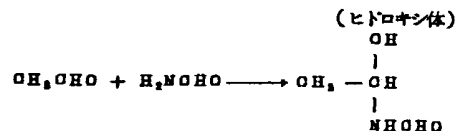
〔産業上の利用分野〕

本発明は、N-ビニルホルムアミドの回収法に関するものである。

〔従来の技術〕

N-ビニルホルムアミドは、優れた凝集性能を有する水溶性ポリマーを与える重合性モノマーとして有用なものであり、その製造法として

は、例えば下記反応式で示すように、アセトアルデヒドとホルムアミドとを反応させて得られるN-(α-ヒドロキシエチル)ホルムアミドをアルコールによりエーテル化してN-(α-アルコキシエチル)ホルムアミドとし、次いでこれを高温で熱分解することによりN-ビニルホルムアミドを得る方法が知られている。すなわち、下記反応式：



上述の方法においては、N-ビニルホルムアミドは、N-(α-アルコキシエチル)ホルムアミドの熱分解により得られるため、副生する

アルコールとの熱分解混合物として回収される。それ故、通常、この混合物を蒸留してN-ビニルホルムアミドを単離する必要がある。ところで、熱分解反応の方式は、エーテル化に用いるアルコールの種類により異なるが、通常、N-(α -アルコキシエチル)ホルムアミドを気相で熱分解して得た上記の熱分解混合物を凝縮回収する方法、又は、N-(α -アルコキシエチル)ホルムアミドを液相で加熱下、生成するN-ビニルホルムアミドとアルコールとを留去しながら熱分解させる方法が採用されるので、いずれの場合においてもN-ビニルホルムアミドはアルコールとの混合物として回収されることになる。

【発明が解決しようとする問題点】

しかしながら、従来、上記のような N -ビニルホルムアミドとアルコールとの熱分解混合物を蒸留して N -ビニルホルムアミドを回収した場合、蒸留途中で N -ビニルホルムアミドの一部が分解し、 N -ビニルホルムアミドの回収率

ドが高収率で蒸留回収されることを初めて見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、 $N-(\alpha\text{-アルコキシエチル})$ ホルムアミドを熱分解して得た N -ビニルホルムアミドを含む混合物を蒸留して N -ビニルホルムアミドを回収するにあたり、あらかじめ前記混合物を弱酸性陽イオン交換樹脂と接触処理することを特徴とする N -ビニルホルムアミドの回収法を要旨とするものである。

まず、本発明の回収法の原料となる N -ビニルホルムアミドを含む従来の熱分解混合物、すなわち前記反応式に示すように、 N -(α -ヒドロキシエチル)ホルムアミドをアルコールとエーテル化反応させて得た N -(α -アルコキシエチル)ホルムアミドを気相又は液相で熱分解して得られる通常の N -ビニルホルムアミドとアルコールとの混合物及びその蒸留法について詳しく説明する。

N-(α -ヒドロキシエチル)ホルムアミド
とアルコールとのエーテル化反応は、通常、0

が低下するばかりでなく、回収された β -ビニルホルムアミド中にその分解により生じた不純物が含有されることとなり、しかもこの不純物は β -ビニルホルムアミドの重合性にも悪影響を与えるので、その含有量をできるだけ少なく抑えることが望ましい。という問題点があった。

本発明は、上記従来の問題点を解決しうる、
N-ビニルホルムアミドとアルコールとの熱分
解混合物の蒸留によるN-ビニルホルムアミド
の回収法を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、かかる目的を達成すべく種々検討した結果、 $N-(\alpha\text{-アルコキシエチル})$ ホルムアミドの熱分解では微量の塩基性不純物が副生し、この塩基性不純物が N -ビニルホルムアミドとアルコールとの熱分解混合物中に存在して蒸留時間の N -ビニルホルムアミドの分解を促進していること、しかもこの熱分解混合物をあらかじめ特定の陽イオン交換樹脂と接触することにより高純度の N -ビニルホルムアミドを得ることができたこと、

70℃、好ましくは100～150℃の温度で、
 例えば硫酸、塩酸、リン酸などの鉱酸触媒の存
 在下、原料のM-（ α -ヒドロキシエチル）ホ
 ルムアミドの転換率が80%以上、好ましくは
 90%以上となるまで実施される。ここで使用
 されるアルコールとしては、通常、メタノール、
 エタノール、プロパノールなどの1価の脂肪族
 低級アルコール又はトリエチレングリコール、
 ジエチレングリコール、プロピレングリコール、
 1,3-、1,4-あるいは2,3-ブタンジオール、
 分子量300～1,000のポリエチレングリコ
 ール又はポリプロピレングリコールなどの2価
 の脂肪族アルコール等が挙げられる。このエー
 テル化反応では、通常、アルコールを溶媒を兼
 ねて過剰量用いるが、原料であるM-（ α -ヒ
 ドロキシエチル）ホルムアミドは反応系に殆ん
 ど溶解しないものの、エーテル化反応生成物で
 あるM-（ α -アルコキシエチル）ホルムアミ
 ドは溶解するので、反応終了時においては、完
 全な均一混合溶液が得られる。

次いで、上記で得たN-(α -アルコキシエチル)ホルムアミドを熱分解してN-ビニルホルムアミドを含む混合物を得るが、上記のエーテル化反応で用いたアルコールの種類によりN-(α -アルコキシエチル)ホルムアミドの性状が異なるので、熱分解は、この種類に応じて、気相法又は液相法により行われる。熱分解の方法としては、N-(α -アルコキシエチル)ホルムアミドを、通常、①200 mm Hg 以下、好ましくは50~150 mm Hg の減圧下で200~400℃の温度で気相で熱分解し、得られるN-ビニルホルムアミドとアルコールとを含む蒸気を凝縮回収する方法、又は、②20 mm Hg 以下、好ましくは1~10 mm Hg の減圧下で90~200℃、好ましくは120~180℃の温度に加熱し、生成するN-ビニルホルムアミドとアルコールとを留去しながら液相で熱分解する方法が挙げられる。

これらの熱分解方法ではいずれの場合でも、得られるN-ビニルホルムアミドは副生するア

リでなく、回収されたN-ビニルホルムアミド中には重合に悪影響を及ぼす微量の不純物が含まれる、という問題点があった。ところが、このような従来の熱分解混合物をあらかじめ弱酸性陽イオン交換樹脂と接触処理することにより、これらの問題点は解消されるのである。

本発明で用いられる弱酸性陽イオン交換樹脂としては、通常、市販されているH型のアクリル酸系又はメタクリル酸系の陽イオン交換樹脂が挙げられるが、特にアクリル酸系のものが望ましい。

N-ビニルホルムアミドを含む熱分解混合物と陽イオン交換樹脂との接触処理は、通常、樹脂を充填したカラムに熱分解混合物を通液する方法、又は、熱分解混合物中に樹脂を添加して所定時間攪拌した後樹脂を分別する方法のいずれかの方法が採用される。接触時間は処理条件により多少異なるが、通常、前者の場合は、空間速度(B.V.)0.5~20、好ましくは1~10(N-ビニルホルムアミド換算)に調節さ

ルコールとの混合物として回収される。したがって、N-ビニルホルムアミドを単離するためには、これらの熱分解混合物を蒸留する必要がある。この蒸留は例えば、3 mm Hg におけるN-ビニルホルムアミドの沸点が約70℃であるので、分離するアルコールの沸点に応じて、減圧下、50~150℃の温度にて適宜、その条件が選定される。

本発明の回収法においては、以上のようにして得られた従来のN-ビニルホルムアミドを含む熱分解混合物を蒸留の原料とするが、蒸留にあつては該原料をあらかじめ弱酸性陽イオン交換樹脂と接触処理することを必須の要件とするものである。

すなわち、上述の熱分解で回収されたN-ビニルホルムアミドを含む従来の熱分解混合物中には、微量の塩基性不純物が含有されており、これをそのまま蒸留に供した場合には、蒸留途中でN-ビニルホルムアミドの一部が分解し、N-ビニルホルムアミドの回収率が低下するば

れ、後者の場合は、5分~5時間、好ましくは0.5~4時間である。接触温度は、通常、0~100℃、好ましくは10~40℃である。

なお、本発明では熱分解混合物を陽イオン交換樹脂と接触処理するにあたり、必要に応じて、該混合物を例えば水又はアルコールなどで希釈して用いてもよい。

なお、上述の接触処理を施した熱分解混合物は、塩基性不純物が除去されて熱安定性の良好なものであるが、更に、これに例えば少量の水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ化合物を添加すると、混合物の熱安定性がより一層向上するので望ましい。この場合、アルカリ化合物は、熱分解混合物のpH(熱分解混合物を3重量倍の水で希釈した際のpH)が6~8の範囲になるように調節して添加する。

〔実施例〕

次に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、

以下の実施例に限定されるものではない。なお、「%」は、とくに断らない限り、「重量%」を表す。

実施例1～4及び比較例1

(エーテル体の製造)

攪拌機及び温度調節器を備えた0.5ℓガラス製反応器に、ホルムアミドとアセトアルデヒドとを硫酸カリウム触媒の存在下で反応させて得たN-(α-ヒドロキシエチル)ホルムアミド(以下、「ヒドロキシ体」と略称する)結晶(純度73%、ホルムアミド含量0.5%、 K_2CO_3 含量0.5%)30gを仕込み、これにメタノール31.5g(ヒドロキシ体に対して4モル倍)及び硫酸0.25g(K_2CO_3 の中和量+ヒドロキシ体に対して0.5モル%)を加え、攪拌下、25～40℃の温度で反応系内のヒドロキシ体の残量が8%となるまでエーテル化反応を行い(反応時間3時間)、次いで、これに20%水酸化ナトリウム水溶液を加え触媒を中和することによりpHを7とした。更に、この液を

50mmHgの減圧下で懸沸分を除いた後、3mmHgの減圧下にて、エーテル体を蒸留回収した。

(N-ビニルホルムアミドの製造)

上記で得たエーテル体を、ヒーターを備えた径10mm、長さ500mmのステンレス管に、内温を400℃に保ちながら100mmHgの減圧下、2g/minの割合で供給し、一方、排出されるガスを直ちに凝縮させることにより熱分解を行ない、下記組成の留出物23gを回収した。

N-ビニルホルムアミド	67%
メタノール	31%
その他有機成分	2%

(N-ビニルホルムアミドを含む熱分解混合物の蒸留)

上記で得た熱分解混合物である留出物にH形の弱酸性陽イオン交換樹脂(三菱化成工業㈱製商品名ダイヤイオン® WKE-20)を添加し、室温下、それぞれ下記第1表に示す条件で接触処理を行つた後、樹脂を分別した。得られた母液から各々別々に50mmHgの減圧下でメタノールを除去し、更に10mmHgの減圧下、塔頂温度87℃で30分間蒸留を行うことにより、N-ビニルホルムアミドを留出回収した。

ここで回収されたN-ビニルホルムアミドの回収率及び釜残における残留率を求めるとともに、回収N-ビニルホルムアミドの重合性テストを行ない、重合開始までの時間を測定した。結果を下記第1表にまとめて示す。

第1表

	樹脂使用量 ¹⁾	接触時間(時間)	蒸留前のpH値 ²⁾	回収N-ビニルホルムアミド		
				回収率(%)	残留率(%)	重合性テスト ³⁾ (分)
実施例1	0.14	1	5.5	90	5	2.0
実施例2	0.14	3	5.0	95	3	1.5
実施例3	0.35	1	4.7	97	2	1.2
実施例4 ⁴⁾	0.35	1	7.2	98	2	1.0
比較例1 ⁵⁾	0	—	8.5	30	0.5	30

注:(1) 熱分解混合物に対する割合(重量倍)

(2) 樹脂処理後の熱分解混合物を3倍量の水で希釈した時のpH値

(3) N-ビニルホルムアミドを20%水溶液とし、これを50℃の温度でN₂曝気した後、これに重合開始剤として2,2'-アゾビスアミジノプロパン塩酸塩をモノマーに対して3000ppm添加し、重合が認められるまでの時間を測定した。

(4) 実施例3と同じ条件で樹脂処理を行なつた熱分解混合物に水酸化ナトリウム水溶液を添加し、混合物のpHを中性域に調節した場合の例。

(5) 熱分解混合物を全く樹脂処理しなかつた場合の例。

比較例2～7

実施例3において用いた弱酸性陽イオン交換樹脂のかわりに、第2表に示す市販されている公知の吸着剤を用いて熱分解混合物を処理したこと以外は実施例3と全く同様の方法にてN-

ビニルホルムアミドを回収した。結果を第2表にあわせて示す。

第 2 表

比較例	吸着剤の種類	回収N-ビニルホルムアミド		
		回収率 (%)	残留率 (%)	重合性 テスト (分)
2	強酸性陽イオン交換樹脂(ポーラス型)	28	1	30
3	同上(ゲル型)	33	2	40
4	活性炭	35	2	30
5	シリカゲル	25	0.5	80
6	ゼオライト	29	2	60
7	モレキュラーシーブ	34	2	30

〔発明の効果〕

本発明のN-ビニルホルムアミドの回収法によれば、N-ビニルホルムアミドを含む熱分解

混合物をあらかじめ特定の陽イオン交換樹脂と接触処理することによつて、蒸留時のN-ビニルホルムアミドの安定性を向上させその分解をほとんど防止することが可能であり、結果として従来よりも大幅に高い収率でN-ビニルホルムアミドを回収することができる。さらに、従来は、蒸留時のN-ビニルホルムアミドの分解により副生した不純物が蒸留回収されたN-ビニルホルムアミド中に微量混入して重合反応に悪影響を及ぼしていたが、本発明の回収法によればそれらの不純物はほとんど存在しないので、重合性の良好なN-ビニルホルムアミドを極めて容易にかつ高収率で得ることができる。

出願人 三菱化成工業株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

ほか1名